

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Atsushi FUKUI et al.

Serial No.: Not yet assigned

Art Unit: Not yet assigned

Filed: March 26, 2004

Examiner: Not yet assigned

For: NEGATIVE ELECTRODE FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND METHOD
FOR FABRICATION THEREOF

Customer No.: 20374

CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 26, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-090502, filed March 28, 2003

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. MAM-040
The Farragut Building
Suite 710
900 17th Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 887-9023
Fax: (202) 887-9093
KTK/jbf

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月28日

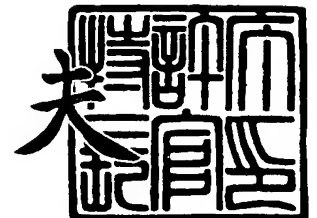
出願番号
Application Number: 特願2003-090502
[ST. 10/C]: [JP 2003-090502]

出願人
Applicant(s): 三洋電機株式会社

2004年 2月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3010362

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1030032

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/36
H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 福井 厚史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 鳥前 真理子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 樟本 靖幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 樽井 久樹

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池用負極及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子とバインダーとを含む合剤層を金属箔集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られるリチウム二次電池用負極であって、

前記金属箔集電体の表面に凹凸が形成されており、凸部の側面の少なくとも一部が、先端に近づくにつれて外側に広がる反り返しの形状を有し、該反り返し部分の空間内に前記バインダーが入り込んでいることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】 前記凸部の側面にくびれ部分が形成され、該くびれ部分によって前記反り返しの形状が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】 前記反り返し部分の空間内に前記活物質粒子が入り込んでいることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】 前記集電体の表面粗さ R_a が、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 5】 前記集電体が、電解法により作製された金属箔に電解めっき法による粗面化処理を施した金属箔であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 6】 前記集電体が、電解銅箔または電解銅合金箔に電解めっき法による粗面化処理を施した金属箔であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 7】 前記電解めっき法による粗面化処理が、被せめっきであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 8】 前記バインダーが、焼結のための熱処理後にも残存していることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。

。

【請求項 9】 前記バインダーが、ポリイミドであることを特徴とする請求

項 1～8 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 10】 前記活物質粒子が、ケイ素粒子であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 11】 前記合剤層に、導電性粉末が混合されていることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 12】 表面に凹凸が形成されており、凸部の側面の少なくとも一部が、先端に近づくにつれて外側に広がる反り返しの形状を有する金属箔集電体を準備する工程と、

前記金属箔集電体の表面上にケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子とバインダーとを含む合剤層を配置する工程と、

前記合剤層を前記金属箔集電体の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下に焼結する工程とを備えることを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 13】 前記活物質粒子を前記バインダーの溶液中に分散させたスラリーを前記金属箔集電体の表面上に塗布することにより、前記合剤層を前記金属箔集電体の表面上に配置することを特徴とする請求項 12 に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

【請求項 14】 請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の負極または請求項 12 もしくは 13 に記載の方法により製造された負極と、正極材料を含む正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用負極及びその製造方法並びにそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力及び高エネルギー密度の新型二次電池の 1 つとして、非水電解液を用い、リチウムイオンを正極と負極との間で移動させて充放電を行うリチウム二次電池が利用されている。

【0003】

このようなりチウム二次電池用負極として、リチウムと合金化する材料を負極活物質として用いたものが検討されている。リチウムと合金化する材料としては、例えばケイ素材料が検討されている。しかしながら、ケイ素材料等のリチウムと合金化する材料は、リチウムを吸蔵・放出する際に、活物質の体積が膨張・収縮するため、充放電に伴い活物質が微粉化したり、活物質が集電体から脱離する。このため、電極内の集電性が低下し、充放電サイクル特性が悪くなるという問題があった。

【0004】

本出願人は、このような問題を解決するリチウム二次電池用負極として、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子とバインダーとを含む合剤層を集電体の表面に上に配置した後、非酸化性雰囲気下に焼結して得られるリチウム二次電池用負極を提案している（特許文献1）。

【0005】**【特許文献1】**

国際公開第02/21616号パンフレット

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、このようなりチウム二次電池用負極においては、充放電反応に伴う活物質の体積の膨張・収縮により、合剤層が集電体から剥離する場合があります、良好な充放電サイクル特性が得られない場合があった。

【0007】

本発明の目的は、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子を用いたリチウム二次電池用負極において、電極内の集電性の低下を抑制し、サイクル特性をさらに向上させることができるリチウム二次電池用負極及びその製造方法並びにリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明のリチウム二次電池用負極は、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活

物質粒子とバインダーとを含む合剤層を金属箔集電体の表面上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られるリチウム二次電池用負極であり、金属箔集電体の表面に凹凸が形成されており、凸部の側面の少なくとも一部が、先端に近づくにつれて外側に広がる反り返しの形状を有し、該反り返し部分の空間内にバインダーが入り込んでいることを特徴としている。

【0009】

本発明においては、表面に凹凸が形成され、該凸部の側面の少なくとも一部が、先端に近づくにつれて外側に広がる反り返しの形状を有している金属箔集電体を用いている。この金属箔集電体の上に、活物質粒子とバインダーを含む合剤層が設けられており、凸部の反り返し部分の空間内に、バインダーが入り込んだ状態となっている。このため、バインダーが集電体から離れる方向に移動すると反り返し部分に当接し、バインダーが集電体から脱離しにくくなっている。従って、充放電反応により活物質粒子の体積が膨張・収縮しても、集電体からの合剤層の脱離が防止され、電極内の集電性が保持される。このため、サイクル特性を高めることができる。

【0010】

本発明においては、凸部の側面にくびれ部分が形成され、該くびれ部分により反り返しの形状が形成されていることが好ましい。ここで、くびれ部分とは、凸部の先端に近づくにつれて一旦径が小さくなり、その後大きくなるような形状を意味している。このようなくびれ部分が形成されることにより、合剤層が集電体から脱離するのをより強固に防止することができ、サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0011】

また、本発明においては、凸部の側面の反り返し部分に、バインダーのみならず、活物質粒子も入り込んでいることが好ましい。活物質粒子が反り返し部分の空間内に入り込むことにより、さらに合剤層の集電体からの脱離を確実に防止することができ、サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0012】

図1は、本発明における集電体の凸部の一例を示す断面図である。集電体1の

表面 1 a には、凹凸が形成されており、凸部 2 は、先端に近づくにつれて一旦径が小さくなりその後径が大きくなる形状を有している。すなわち、先端に近づくにつれて一旦水平方向の断面が小さくなり、その後水平方向の断面が大きくなる形状を有している。従って、凸部 2 の側面にはくびれ部分が形成されている。このくびれ部分によって、先端に近づくにつれて外側に広がる反り返し部分 2 a が形成されている。

【0013】

図 2 は、本発明に従う集電体の凸部の他の例を示す断面図である。集電体 1 の表面 1 a には凸部 2 が形成されている。凸部 2 は、先端に近づくにつれて径が小さくなる形状を有しており、先端が図面右側の方向に向かって延びている。このため、凸部 2 の側面の右側部分に、反り返し部分 2 a が形成されている。従って、凸部 2 の側面の一部に反り返しの形状が形成されている。本発明においては、このように凸部の側面の一部にのみ反り返しの形状が形成されたものであってもよい。

【0014】

図 3 は、集電体の上に合剤層を設けた状態を示す断面図である。集電体 1 の表面 1 a 上には、バインダー 3 と活物質粒子 4 からなる合剤層が設けられている。集電体 1 の表面 1 a には、凸部 2 が形成されており、凸部 2 の側面には反り返し部分 2 a が形成されている。合剤層は、凸部 2 間の凹部にも入り込んでおり、このため、反り返し部分 2 a の空間に、バインダー 3 及び活物質粒子 4 が入り込んでいる。合剤層が集電体 1 から脱離しようとする、凸部 2 の反り返し部分 2 a にバインダー 3 及び活物質粒子 4 が当たるため、合剤層は集電体 1 の表面 1 a から脱離しにくくなっている。このため、本発明によれば、充放電サイクルにおいて、合剤層が集電体から脱離しにくく、電極内の集電性が保持されるため、良好なサイクル特性を示すことができる。

【0015】

図 4 は、本発明における金属箔集電体の一例を示す断面図である。図 4 に示すように、集電体の表面には凹凸が形成されており、凸部の側面には反り返し形状が形成されている。

【0016】

図5は、比較の金属箔集電体を示す断面図である。図5に示すように、比較の金属箔集電体においては、表面に凹凸が形成されているが、凸部の形状は先端に近づくにつれて徐々に細くなるピラミッド形状である。従って、図4に示す金属箔集電体のように反り返し部分が形成されていない。図5に示す金属箔集電体は、例えば、電解法により作製された金属箔であり、具体的には電解銅箔が代表的なものとして挙げられる。

【0017】

図4に示す本発明の金属箔集電体は、図5に示す金属箔に、被せめっきなどの電解めっき法による粗面化処理を施すことにより得ることができる金属箔である。具体的には、電解銅箔または電解銅合金箔に、銅または銅合金などの被せめっきを施すことにより得ることができる。

【0018】

また、金属箔の表面を、めっき法、気相成長法、エッチング法、及び研磨法などの粗面化処理や、これらの処理に続いて被せめっきを施すことによっても得ることができる。めっき法としては、電解めっき法及び無電解めっき法が挙げられる。また、気相成長法としては、スパッタリング法、CVD法、蒸着法などが挙げられる。エッチング法としては、物理的エッチングや化学的エッチングによる方法が挙げられる。また、研磨法としては、サンドペーパーによる研磨やブラスト法による研磨などが挙げられる。

【0019】

本発明における金属箔集電体としては、例えば、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金のものを挙げることができる。特に、活物質材料中に拡散しやすい金属元素を含有するものが好ましい。このようなものとして、銅元素を含む金属箔、特に銅箔または銅合金箔が挙げられる。銅は、熱処理によって活物質であるケイ素材料中に拡散しやすいため、集電体と活物質材料との密着性が焼結により向上することが期待できる。また、このような焼結による集電体と活物質材料の密着性の向上を目的とする場合、活物質と接する集電体表面に銅元素を含む層が存在する金属箔を集電体として用い

ればよい。従って、銅以外の金属元素からなる金属箔を用いる場合には、その表面に銅または銅合金層を形成することが好ましい。

【0020】

本発明における集電体は、その表面粗さ R_a が、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。このような表面粗さ R_a を有する集電体を用いることにより、合剤層と集電体との接触面積を大きくすることができ、合剤層と集電体との密着性を向上させることができる。このため、電極内の集電性をさらに向上させることができる。集電体の両面に合剤層を配置する場合には、集電体の両面の表面粗さ R_a が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0021】

表面粗さ R_a は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められている。表面粗さ R_a は、例えば、表面粗さ計により測定することができる。

本発明において、集電体の厚みは特に限定されるものではないが、 $10\sim100\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0022】

本発明において、集電体の表面粗さ R_a の上限は、特に限定されるものではないが、集電体の厚みが $10\sim100\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましいので、集電体の表面粗さ R_a の上限は実質的には $10\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0023】

本発明において、合剤層の厚み X は、金属箔集電体の厚み Y 及びその表面粗さ R_a と、 $5Y \geq X$ 、及び $250R_a \geq X$ の関係を有することが好ましい。合剤層の厚み X が、 $5Y$ または $250R_a$ を超える場合、合剤層が、集電体から剥離する場合がある。

【0024】

合剤層の厚み X は、特に限定されるものではないが、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m}\sim100\ \mu\text{m}$ である。

本発明においては、合剤層に導電性粉末を混合することができる。導電性粉末を添加することにより、活物質粒子の周囲に導電性粉末による導電性ネットワークが形成されるので、電極内の集電性をさらに向上させることができる。導電性

粉末としては、上記金属箔集電体と同様の材質のものを好ましく用いることができる。具体的には、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト等の金属またはこれらの組み合わせからなる合金または混合物である。特に、金属粉末としては銅粉末が好ましく用いられる。また、導電性カーボン粉末も好ましく用いることができる。

【0025】

合剤層への導電性粉末の添加量は、活物質粒子との合計重量の50重量%以下であることが好ましい。導電性粉末の添加量が多過ぎると活物質粒子の混合割合が相対的に少なくなるので、電極の充放電容量が小さくなる。

【0026】

本発明において用いる活物質粒子としては、ケイ素及び／またはケイ素合金の粒子が挙げられる。ケイ素合金としては、ケイ素と他の1種以上の元素との固溶体、ケイ素と他の1種以上の元素との金属間化合物、ケイ素と他の1種以上の元素との共晶合金などが挙げられる。合金の作製方法としては、アーク溶解法、液体急冷法、メカニカルアロイング法、スパッタリング法、化学気相成長法、焼成法などが挙げられる。特に、液体急冷法としては、単ロール急冷法、双ロール急冷法、及びガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスクアトマイズ法などの各種アトマイズ法が挙げられる。

【0027】

また、本発明において用いる活物質粒子としては、ケイ素及び／またはケイ素合金の粒子表面を金属等で被覆したものをを用いてもよい。被覆方法としては、無電解めっき法、電解めっき法、化学還元法、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法などが挙げられる。粒子表面を被覆する金属としては、集電体として用いる金属箔と同じ金属であることが好ましい。金属箔と同じ金属を被覆することにより、焼結の際の集電体との結合性が大きく向上し、さらに優れた充放電サイクル特性を得ることができる。

【0028】

本発明において用いる活物質粒子には、リチウムと合金化する材料からなる粒子が含まれていてもよい。リチウムを合金化する材料としては、ゲルマニウム、

錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びこれらの合金などが挙げられる。

【0029】

本発明において用いる活物質粒子の平均粒子径は、特に限定されないが、効果的な焼結を行うためには、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。活物質粒子の粒子径が小さいほど、良好なサイクル特性が得られる傾向にある。また、合剤層に添加して用いる導電性粉末の平均粒子径も、特に限定されるものではないが、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0030】

本発明において用いるバインダーは、焼結のための熱処理後も完全に分解せずに残存しているものが好ましい。熱処理後もバインダーが分解せずに残存することにより、焼結による活物質粒子と集電体間及び活物質粒子間の密着性の向上に加え、バインダーによる結着力も加わり、密着性をさらに高めることができる。また、表面粗さ R_a が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の金属箔を集電体として用いる場合、集電体の表面の凹凸部分にバインダーが入り込むことにより、バインダーと集電体の間にアンカー効果が発現し、さらに密着性が向上する。このため、リチウムの吸蔵・放出の際の活物質の体積の膨張・収縮による集電体からの活物質層の脱離を抑制することができ、良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0031】

本発明におけるバインダーとしては、ポリイミドが好ましく用いられる。ポリイミドとしては、熱可塑性ポリイミド、熱硬化性ポリイミドが挙げられる。なお、ポリイミドは、ポリアミド酸を熱処理することによっても得ることができる。

【0032】

ポリアミド酸の熱処理により得られるポリイミドは、ポリアミド酸が熱処理により脱水縮合してポリイミドとなるものである。ポリイミドのイミド化率は80%以上のものが好ましい。イミド化率とは、ポリイミド前駆体（ポリアミド酸）に対する生成したポリイミドのモル%である。イミド化率80%以上のものは、

例えば、ポリアミド酸のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液を100～400℃の温度で1時間以上熱処理することにより得ることができる。例えば、350℃で熱処理する場合、熱処理時間が約1時間でイミド化率80%となり、約3時間でイミド化率は100%となる。

【0033】

本発明においては、焼結のための熱処理後もバインダーは完全に分解せずに残存していることが好ましいので、バインダーとしてポリイミドを用いる場合は、ポリイミドが完全に分解しない600℃以下で焼結処理を行うことが好ましい。

【0034】

本発明において、合剤層中のバインダーの量は、合剤層の総重量の5重量%以上であることが好ましい。また、バインダーの占める体積は、合剤層の総体積の5%以上であることが好ましい。合剤層におけるバインダー量が少な過ぎると、バインダーによる電極内の密着性が不十分となる場合がある。また、合剤層中のバインダー量が多過ぎると、電極内の抵抗が増加するため、初期の充電が困難になる場合がある。従って、合剤層中のバインダー量は総重量の50重量%以下であることが好ましく、バインダーの占める体積は、合剤層の総体積の50%以下であることが好ましい。

【0035】

本発明の製造方法は、上記本発明のリチウム二次電池用負極を製造することができる方法であり、表面に凹凸が形成されており、凸部の側面の少なくとも一部が、先端に近づくにつれて外側に広がる反り返しの形状を有する金属箔集電体を準備する工程と、金属箔集電体の表面にケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子とバインダーとを含む合剤層を配置する工程と、合剤層を金属箔集電体の表面上に配置した状態で非酸化性雰囲気下に焼結する工程とを備えることを特徴としている。

【0036】

本発明において、合剤層は、活物質粒子をバインダーの溶液中に分散させたスラリーを金属箔集電体の表面上に塗布することにより、金属箔集電体の表面上に配置することができる。

【0037】

また、本発明の製造方法においては、金属箔集電体の表面上に合剤層を形成した後、焼結する前に、合剤層を金属箔集電体とともに圧延することが好ましい。このような圧延により、合剤層における充填密度が高まり、活物質粒子間の密着性及び合剤層と集電体との密着性を高めることができる。このため、さらに良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0038】

本発明における非酸化性雰囲気下での焼結は、例えば、真空下または窒素雰囲気下またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことができる。また、水素雰囲気などの還元性雰囲気下で行ってもよい。焼結する際の熱処理温度は、金属箔集電体及び活物質粒子の融点以下の温度であることが好ましい。例えば、金属箔集電体として銅箔を用いた場合には、銅の融点である1083℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは200～500℃の範囲内であり、さらに好ましくは300～450℃の範囲内である。焼結する方法としては、放電プラズマ焼結法や、ホットプレス法を用いてもよい。

【0039】

本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の負極または上記本発明の製造方法により製造された負極と、正極材料を含む正極と、非水電解質とからなることを特徴としている。

【0040】

本発明のリチウム二次電池に用いる非水電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、上記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、非水電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 Li

LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。特に、 LiXF_y （式中、XはP、As、Sb、B、Bi、Al、Ga、またはInであり、XがP、AsまたはSbのときyは6であり、XがBi、Al、Ga、またはInのときyは4である）と、リチウムペルフルオロアルキルスルホン酸イミド $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ （式中、m及びnはそれぞれ独立して1～4の整数である）またはリチウムペルフルオロアルキルスルホン酸メチド $\text{LiN}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$ （式中、p、q及びrはそれぞれ独立して1～4の整数である）との混合溶質が好ましく用いられる。これらの中でも、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ との混合溶質が特に好ましく用いられる。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのリチウム化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0041】

本発明のリチウム二次電池の正極材料としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入、脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0042】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0043】

（実験1）

〔負極の作製〕

活物質粒子としての平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ のケイ素粉末（純度 99.9%）81.8 重量部を、バインダーとしてのポリイミド 18.2 重量部を含む 8.6 重量% の N-メチルピロリドン溶液に混合して、負極合剤スラリーとした。

【0044】

この負極合剤スラリーを、表面粗さ R_a が $1.0\ \mu\text{m}$ である、被せめっきを施した電解銅箔（厚み $35\ \mu\text{m}$ ）（集電体 a1）の片面（粗面）に塗布し乾燥した。得られたものを $25\text{mm} \times 30\text{mm}$ の長方形に切り抜き、圧延した後、アルゴン雰囲気下で 400°C 30 時間熱処理し、焼結して負極とした。焼結体の厚み（集電体を含む）は $50\ \mu\text{m}$ であった。従って、合剤層の厚みは $15\ \mu\text{m}$ であり、合剤層の厚み／銅箔表面粗さは 30 であり、合剤層の厚み／銅箔厚みは 0.43 であった。

【0045】

また、この負極において、ポリイミドの密度は $1.1\ \text{g}/\text{cm}^3$ であり、ポリイミドの占める体積は、合剤層の総体積の 31.8% であった。

図 4 は、集電体 a1 の SEM 観察（2000 倍）による断面図である。

【0046】

〔正極の作製〕

出発原料として、 Li_2CO_3 及び CoCO_3 を用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比が 1:1 となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径 17mm の金型でプレスし、加圧成形した後、空気中において 800°C 24 時間焼成し、 LiCoO_2 の焼成体を得た。これを乳鉢で粉碎し、平均粒子径 $20\ \mu\text{m}$ に調製した。

【0047】

得られた LiCoO_2 粉末 90 重量部と、導電剤としての人工黒鉛粉末 5 重量部を、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン 5 重量部を含む 5 重量% の N-メチルピロリドン（NMP）溶液に混合し、正極合剤スラリーを調製した。

【0048】

この正極合剤スラリーを、集電体であるアルミニウム箔の上に塗布し、乾燥した後、圧延した。得られたものを $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の正方形に切り抜き、正極とした。

【0049】

〔電解液の作製〕

電解液として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 3 : 7 で混合した溶媒に対し、 LiPF_6 を 1 モル／リットル溶解して電解液を作製し、この電解液 100 重量部に対し 5 重量部のビニレンカーボネートを混合して、電池に用いる電解液とした。

【0050】

〔電池の作製〕

上記の正極、負極、及び電解液を、アルミニウムラミネートの外装体内に挿入し、リチウム二次電池 A 1 を作製した。

【0051】

図 6 は、作製したリチウム二次電池を示す正面図である。図 7 は、図 6 の A-A 線に沿う断面図である。正極及び負極は、ポリエチレン製多孔質体からなるセパレータを介して対向するように配置され、電極体 15 として、図 7 に示すようにアルミニウムラミネートからなる外装体 11 内に挿入されている。正極にはアルミニウムからなる正極集電タブ 13 が取り付けられ、負極にはニッケルからなる負極集電タブ 14 が取り付けられ、これらは外装体 11 から外部に引き出されている。図 6 及び図 7 に示すように、外装体 11 の周辺は、ヒートシールにより閉口部 12 が形成されている。

【0052】

(実験 2)

実験 1 において、集電体 a 1 に代えて、表面粗さ R_a が $1.0 \mu\text{m}$ である、被せめつきを施していない電解銅箔（集電体 b 1）を用いた以外は、実験 1 と同様にして、電池 B 1 を作製した。

図 5 は、集電体 b 1 の SEM 観察（2000 倍）による断面図である。

【0053】

〔充放電サイクル特性の評価〕

上記の電池 A 1 及び B 1 について、充放電サイクル特性を評価した。各電池を、 25°C において、電流値 14 mA で 4.2 V まで充電した後、電流値 14 mA

で2.75Vまで放電し、これを1サイクルの充放電とした。1サイクル目の放電容量の80%に達するまでのサイクル数を測定し、サイクル寿命とした。結果を表1に示す。なお、各電池のサイクル寿命は、電池A1のサイクル寿命を100とした指数である。

【0054】

【表1】

| 電池 | 集電体 | サイクル寿命 |
|----|-----|--------|
| A1 | a1 | 100 |
| B1 | b1 | 42 |

【0055】

表1から明らかなように、本発明に従う集電体a1を用いた電池A1は、比較の集電体b1を用いた電池B1に比べ、サイクル特性が優れていることがわかる。これは、電池A1においては、表面凸部の反り返し部分に入り込んだバインダーによるアンカー効果が得られ、集電体と合剤層の間の密着性が高くなり、充放電反応に伴う活物質の体積の膨張・収縮の際にも、合剤層と集電体との密着が保たれ、電極内の集電性が保持することができたためであると考えられる。

【0056】

(実験3)

ここでは、集電体の表面粗さ R_a がサイクル特性に与える影響について検討した。

【0057】

実験1において、集電体a1の代わりに、表面粗さ R_a が異なる被せめっきを施した電解銅箔を集電体として用いた。具体的には、表面粗さ R_a が $0.5\mu\text{m}$ である電解銅箔（集電体a2）、表面粗さ R_a が $0.2\mu\text{m}$ である電解銅箔（集電体a3）、及び表面粗さ R_a が $0.17\mu\text{m}$ である電解銅箔（集電体a4）を用いた。これらの集電体を用い、実験1と同様にして、電池A2、A3及びA4を作製した。

【0058】

集電体a2、a3及びa4は、集電体a1と同様に被せめっきを施したもので

あり、図 4 に示すような本発明の反り返し形状を表面凸部の側面に有している。

上記の各電池について、上記と同様にしてサイクル特性を評価した。なお、サイクル寿命は、電池 A 1 のサイクル寿命を 1 0 0 とした指数である。表 2 には、電池 A 1 のサイクル寿命も併せて示す。

【0 0 5 9】

【表 2】

| 電池 | 集電体 | 集電体表面粗さ (μm) | サイクル寿命 |
|-----|-----|------------------------------|--------|
| A 1 | a 1 | 1 . 0 | 1 0 0 |
| A 2 | a 2 | 0 . 5 | 9 5 |
| A 3 | a 3 | 0 . 2 | 7 9 |
| A 4 | a 4 | 0 . 1 7 | 6 2 |

【0 0 6 0】

表 2 から明らかなように、表面粗さ R a が 0 . 2 μm 以上である集電体 a 1、a 2 及び a 3 を用いた電池 A 1、A 2 及び A 3 は、表面粗さ R a が 0 . 2 μm 未満である集電体 a 4 を用いた電池 A 4 に比べ、優れたサイクル特性を示している。これは、表面粗さ R a が 0 . 2 μm 以上の集電体を用いることにより、活物質粒子と集電体表面との接触面積が大きくなり、焼結が効果的に起こり、活物質粒子と集電体との密着性が向上したことによるためと考えられる。また、集電体表面の凸部の反り返し部分に入り込んでいるバインダーによるアンカー効果がより顕著に発現し、合剤層と集電体間の密着性がさらに向上し、電極内の集電性が向上したためであると考えられる。

【0 0 6 1】

(実験 4)

ここでは、電極の焼結条件がサイクル特性に与える影響について検討した。

実験 1 において、電極の熱処理を 6 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 1 0 時間としたこと以外は、実験 1 と同様にして電池 A 5 を作製した。また、実験 1 において、電極の熱処理を行わなかったこと以外は、同様にして比較電池 B 2 を作製した。

【0 0 6 2】

これらの電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。なお、サイク

ル寿命は電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。表 3 には、電池 A 1 のサイクル寿命も併せて示す。

【0063】

【表 3】

| 電池 | 電極熱処理条件 | サイクル寿命 |
|-----|------------|--------|
| A 1 | 400℃, 30時間 | 100 |
| A 5 | 600℃, 10時間 | 60 |
| B 2 | 無し | 17 |

【0064】

表 3 から明らかなように、熱処理を行った電池 A 1 及び A 5 が、熱処理を行わなかった比較電池 B 2 に比べ、遥かに優れたサイクル特性を示している。これは、熱処理を行うことにより、活物質粒子と金属箔集電体が焼結され、合剤層と集電体との密着性が向上し、電極内の集電性が向上したためと考えられる。

【0065】

また、600℃10時間で熱処理を行った電池 A 5 は、400℃30時間で熱処理を行った電池 A 1 に比べ、サイクル特性が低下していることがわかる。これは、600℃の熱処理ではバインダーが分解されるため、バインダーによる電極内の密着性が大きく低下し、集電性が低下したためと考えられる。

【0066】

(実験 5)

ここでは、合剤層に添加した導電性粉末がサイクル特性に与える影響について検討した。

【0067】

合剤層中に、平均粒子径 3 μ m の銅粉末をケイ素粉末との合計に対して 20 重量%となるように添加した以外は、実験 1 と同様にして電池 A 6 を作製した。

この電池について、上記と同様にサイクル特性を評価した。なお、サイクル寿命は電池 A 1 のサイクル寿命を 100 とした指数である。表 4 には、電池 A 1 のサイクル寿命も併せて示す。

【0068】

【表 4】

| 電池 | 添加導電性粉末 | サイクル寿命 |
|-----|---------|--------|
| A 1 | 無し | 1 0 0 |
| A 6 | 銅 | 1 0 2 |

【0 0 6 9】

表 4 から明らかなように、合剤層に銅粉末を添加した電池 A 6 の方が、合剤層に導電性粉末を添加していない電池 A 1 に比べ、サイクル特性が向上していることがわかる。これは、導電性粉末が、活物質粒子の周りで導電性ネットワークを形成することにより、合剤層内の集電性が向上したためと考えられる。

【0 0 7 0】

上記の実施例においては、負極の集電体の片面のみに合剤層を設けているが、集電体の両面に合剤層を設けてもよい。この場合、集電体の両面に本発明に従う凸部が形成されていることが好ましい。

【0 0 7 1】

【発明の効果】

本発明によれば、ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子を用いるリチウム二次電池用負極において、サイクル特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に従う金属箔集電体の表面の凸部の一例を示す断面図。

【図 2】

本発明に従う金属箔集電体の表面の凸部の他の例を示す断面図。

【図 3】

本発明に従う金属箔集電体の表面上に合剤層が設けられた状態を示す断面図。

【図 4】

本発明に従う金属箔集電体の一例の断面図。

【図 5】

比較例の金属箔集電体の断面図。

【図 6】

本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す正面図。

【図 7】

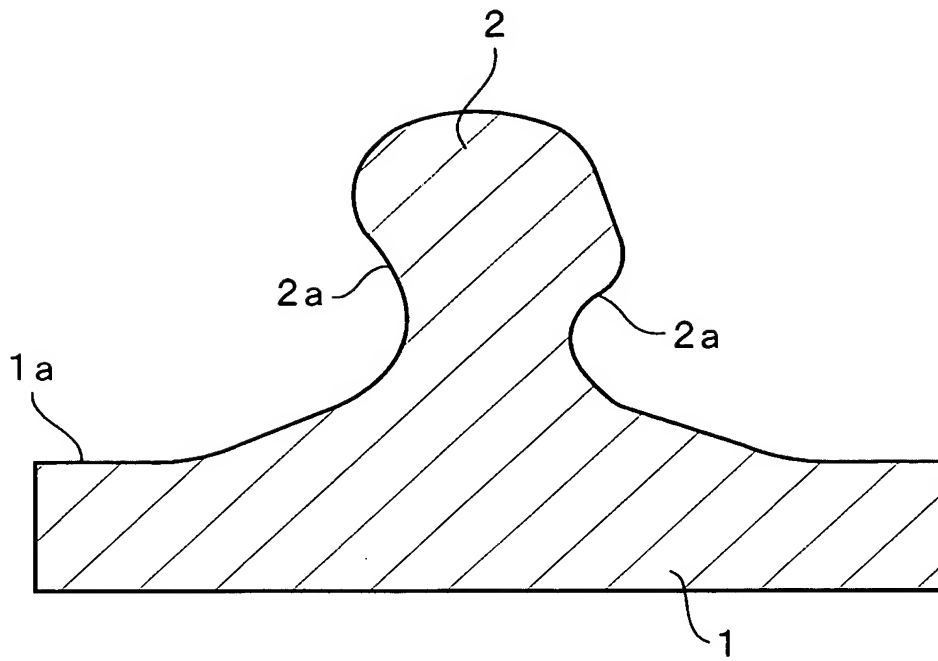
図 6 の A - A 線に沿う断面図。

【符号の説明】

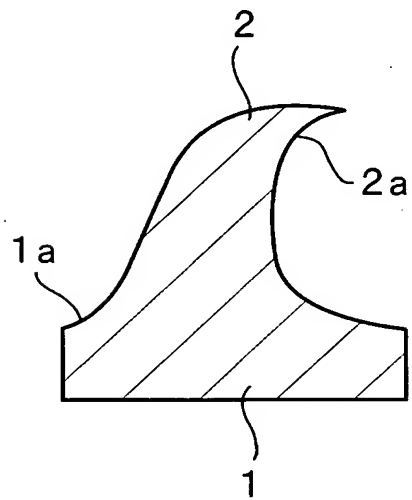
- 1 …集電体
- 1 a …集電体の表面
- 2 …凸部
- 2 a …反り返し部分
- 3 …バインダー
- 4 …活物質粒子
- 1 1 …外装体
- 1 2 …閉口部
- 1 3 …正極集電タブ
- 1 4 …負極集電タブ
- 1 5 …電極体

【書類名】 図面

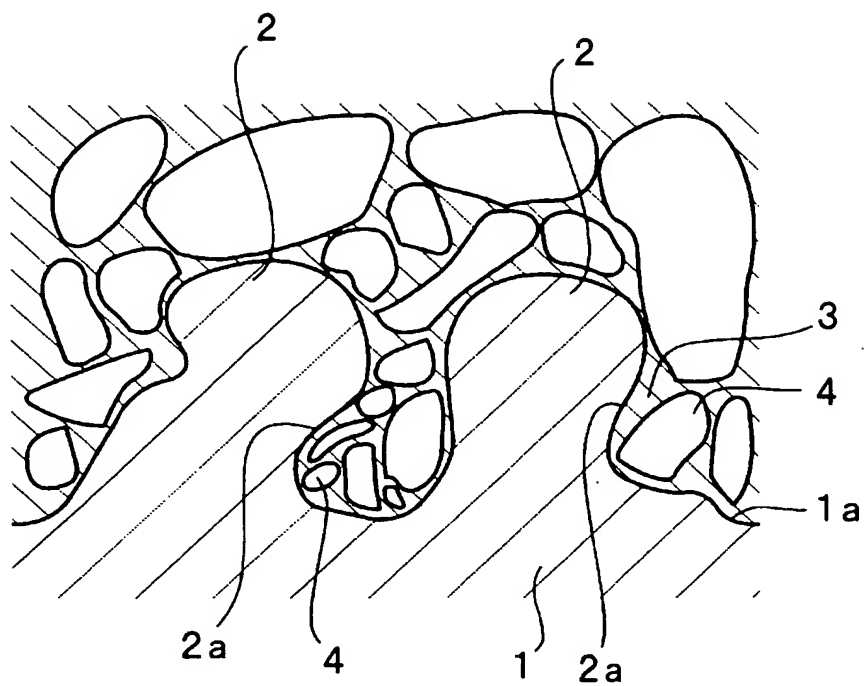
【図 1】



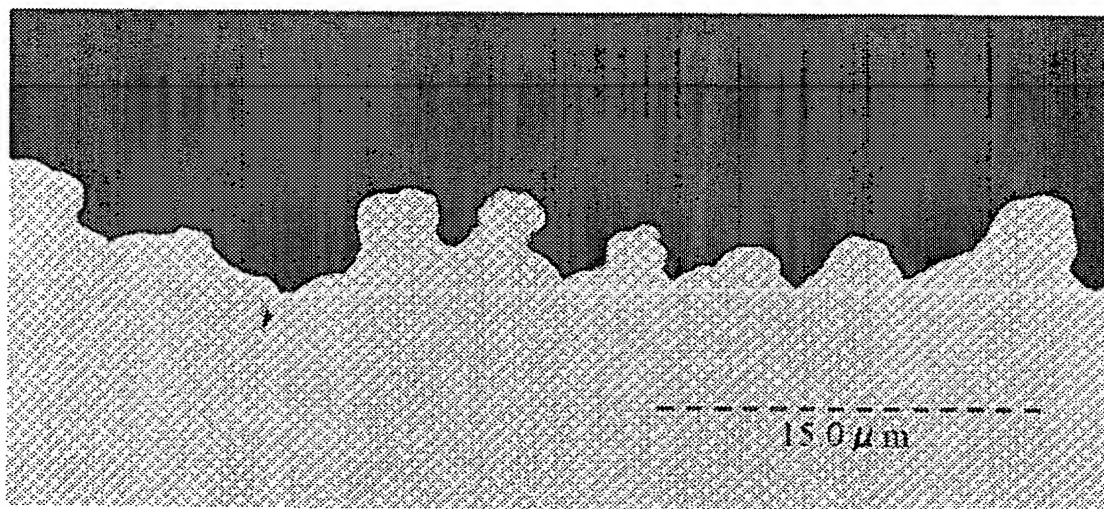
【図 2】



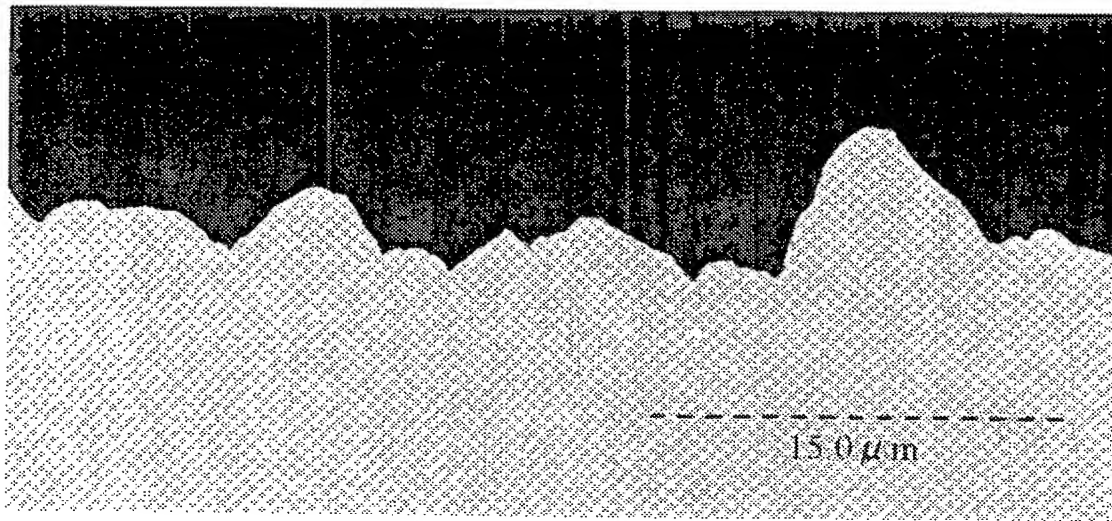
【図 3】



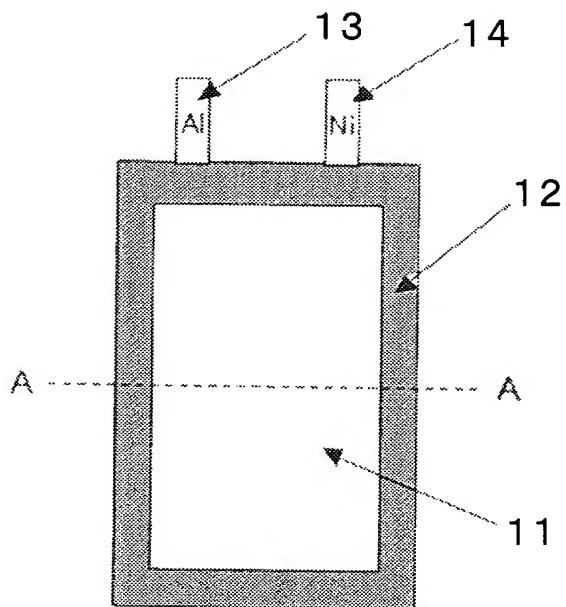
【図 4】



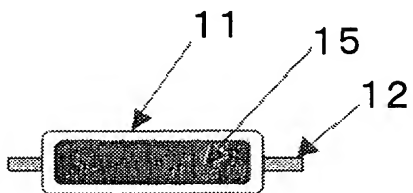
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ケイ素及び／またはケイ素合金を含む活物質粒子とバインダーとを含む合剤層を金属箔集電体 1 の表面 1 a 上で非酸化性雰囲気下に焼結して得られるリチウム二次電池用負極において、合剤層と集電体 1 との密着性を高め、サイクル特性を向上させる。

【解決手段】 金属箔集電体 1 の表面 1 a に凹凸が形成されており、凸部 2 の側面の少なくとも一部が、先端に近づくにつれて外側に広がる反り返し 2 a の形状を有し、該反り返し部分 2 a の空間内にバインダーが入り込んでいることを特徴としている。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 5 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 8 8 9]

| | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 |
| 氏 名 | 三洋電機株式会社 |